Auflöslichkeit und Zersetzbarkeit des schwefelsauren Bleyoxyds in essigsaurem Kali;

vom

Apotheker Bolle in Angermünde,

Vicedirektor des Vereins.

Bei meinen Versuchen über die Zersetzung des Bleyzuckers durch neutrales weinsteinsaures Kali, deren Resultate ich mir erlaubte, im XXsten Bande dieses geschätzten Archivs mitzutheilen, fand ich, daß die über dem durch eben genannte Salze entstehenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit neben einigen weinsteinsauren Kali und vorstechendem essigsauren Kali, eine Bleyverbindung enthielt, woraus nur freie Schwefelsäure, nicht aber die an eine Basis gebundene, das Bleyoxyd als schwefelsaures Bleyoxyd niederschlage. Ich glaubte, diese Erscheinung sey in einer besondern Verbindung des essigs. Bleyes mit dem gleichnamigen Kalisalze begründet, wodurch nur der im freien Zustande einwirkenden Schwefelsäure die Verbindung mit dem Bleyoxyde zugestanden sey. Indessen brachten mich die Erfahrungen des Herrn Prof. G. Bischof über die Fällung des Bleyoxyds durch Schwefelsäure und schwefels. Salz auf eine andere Meinung *), indem ich darin Ursache fand, zu glauben, daß das Verhalten des schwefels. Bleyes zum essigs. Kali ein ähnliches seyn möchte, wie zum salpeters. Ammoniak, salpeters. Kali u. s. w. War nun durch Versuche die Zersetzbarkeit oder Auflöslichkeit des schwefels. Bleyoxyds nachzuweisen, so war auch darin der Schlüssel gefunden zu den Erfahrungen, welche Herr Hofrath Trommsdorff bei den zur Bereitung des essigs.

*) Schweigger's Journal N. R. Bd. 21. St. 234.

Kali mittelst Bleyzucker und schwefels. Kali angestellten Versuchen machte *).

Bei Versuchen über Zersetzbarkeit un- oder schwerlöslicher Salze durch lösliche Salze ist gewiß die Zertheilung der erstern sehr zu berücksichtigen, und wenn ich dies beachtend nur an eine größere oder geringere Zersetzbarkeit, welche durch die mehr oder mindere Zertheilung modifizirt wird, dachte, so wird der Erfolg lehren, daß auch noch andere nicht erwartete Erscheinungen dadurch hervorgebracht werden.

Das von mir zu den Versuchen verwendete schwefels. Bleyoxyd war gelegentlich aus einem reinen Bleyzucker gewonnen worden und wurde im noch feuchten, im Wasserbade scharf ausgetrockneten und im geglühten Zustande den Versuchen unterworfen. Das getrockuete Salz wurde immer in der Reibschale aufs Feinste präparirt **). Ein präliminarer Versuch mit willkührlichen unbestimmten Mengen von schwefels. Bleyoxyd und essigs. Kali, ersteres im brey-

*) Trommsdorffs Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1825. Seite 1.

**) Hiebei machte ich die Bemerkung, daß die letzten Antheile von Essigsäure des Bleyzuckers sich fast gar nicht anders als durchs Glühen oder Zerstören trennen lassen. Auch das mit siedendem Wasser ausgelaugte und zuvor mit einer reichlichen Menge Schwefelsäure gekochte schwefels. Bley wird beim Glühen bedeutend grau. Eben so enthält das Plumbum carbonicum der neusten Pharmac. boruss. eine bedeutende Quantität überbasisch-essigsaures Bley, wenn es nicht mit siedendem Wasser ausgewaschen wird. — Also scheint das Acetas seplumbicas sehr schwer zersetzbar und ein Beleg für die Erfahrungen Bertholler's und Longchamp's. Vergl. Thenards Chemie von Fechner Bd. 3. das Allgemeine über die Salze.

artig feuchten Zustande, mit Wasser einige Zeit gekocht, bewies hinlänglich die mögliche Zersetzung desselben. Die von dem unzersetzt gebliebenen Bleyvitriol filtrirte Flüssigkeit verhielt sich wie folgt: Essigs. Baryt brachte darin einen ziemlich reichlichen Niederschlag hervor, Schwefelsäure und Hydrothion gaben Bley genug zu erkennen. Schwefels. Kali oder Natron, wenn davon nur eine geringe Quantität hinzukam, brachten wenig Veränderung hervor, nur wenn diese Salze reichlicher hinzugegeben wurden, erfolgte nach Maaßgabe der hinzugegebenen Menge Niederschlag. Ein gleiches Verhalten ließ sich wahrnehmen, als die Flüssigkeit mit einer Lösung des Bleyzuckers versetzt wurde. Die ersten kleineren Mengen brachten kaum ein Opalisiren hervor, nur erst größere verursachten einen reichlichen Niederschlag. Die Möglichkeit der Zersetzbarkeit des schwefelsaurem Bleyoxyds durch essigs. Kali war also hiedurch bestätigt, eben so die des neben einander Bestehens eines auflöslichen Bleysalzes und schwefels. Kalis.

Erster Versuch.

Eine Portion schwefels. Bleyoxyds, lufttrocken, präparirt, wurde so lange im Wasserbade getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor. Davon wurden 38,0 (= 1 Anth.) und 24,5 (= 1 Anth.) essigs. Kali nebst 500,0 Wasser in eine Retorte gegeben und nach angelegter Vorlage langsam destillirt. Destillat sowohl als Rückstand gaben durch den Geruch freie Essigsäure zu erkennen, auch das blaue Lackmuspapier wurde davon stark geröthet. Da etwas des Inhalts der Retorte übergesprützt war, so wurde derselbe sowohl als der der Vorlage auf ein gewogenes Filtrum gegeben, und nachdem das Flüssige abgetroft, Filtrum und die gebrauchten Geräthe mit kaltem Wasser abgewaschen. Die dadurch gewonnene Flüssigkeit wurde, durch

A bezeichnet, zur fernern Untersuchung bei Seite gestellt. Durch ferneres Auswaschen des Inhalts des Filtrums mit siedendem Wasser zu 6 Malen wurde eine andere Flüssigkeit, mit B bezeichnet, gewonnen. Das, was nach dem Auswaschen auf dem Filtrum zurückblieb, wollen wir mit C bezeichnen.

Die Flüssigkeit A

wurde in einer Retorte nebst Vorlage bis auf wenig Rückstand destillirt.

a) Das Destillat verhielt sich wie eine reine verdünnte Essigsäure. Es gab nämlich mit Kali neutralisirt ein zerfliessliches und dann mit Schwefelsäure übergossen, ein eine flüchtige Säure entwickelndes Salz, roch stark nach Essigsäure u. s. w. Weiter wurde diese Essigsäure nicht berücksichtigt, da dadurch genugsam angedeutet wird, in welchem Zustande des quantitativen Verhältnisses Essigsäure und Bleyoxyd durch die Zerlegung des schwefels. Bleyoxyds und des essigs. Kalis vereinigt worden sind, nämlich, wie auch die fernere Untersuchung ergiebt, zu neutralem essigs. Bleyoxyd oder Bleyzucker.

b) Der Rückstand reagirte ebenfalls sauer. Nach dem Erkalten hatte sich etwas kaum Bemerkbares abgeschieden. Er wurde daher zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol aufgeweicht, zur Abscheidung des etwa vorhandenen schwefels. Kalis die alkalische Lösung auf ein Filtrum gegeben und dasselbe mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrum hatte nur 0,5 an Gewicht zugenommen. Vom Wasser wurde der Inhalt desselben kaum angefochten, etwas mehr von verdünnter Salpetersäure, die Einwirkung dieser Säure geschah mit einem sehr geringen Aufbrausen, die Auflösung war nicht vollständig, doch gaben Schwefelsäure und Hydrothion Bley darin zu erkennen. Platinlösung und

Weinsteinsäure waren ohne Erfolg bei der Prüfung auf einen Kaligehalt. Das Salz scheint daher aus schwefels. und kohlens. Bleyoxyd bestanden zu haben, ersteres entweder dem Filtrum entgangen, oder auch vielleicht mit Hülfe des neuen Menstrums, des Alkohols, neu gebildet, — letzteres wohl durch Einwirkung der Atmosphäre gebildet, durch Zersetzung des essigs. Bleyoxyds.

c) Die aus b erhaltene alkoholische Lösung, ihres Alkohols durch Destillation beraubt, mit Wasser aufgeweicht und Hydrothion hindurch geleitet, gab 7,55 Schwefelbley, welches ist das Aequivalent von 10,27 Bleyzucker (= 9,57 schwefels. Bleyoxyd).

d) Die nach Abscheidung des Bleyes erhaltene Flüssigkeit gab mit salzsaurem Baryt, über Nacht der Ruhe überlassen, kaum eine Spur von Schwefelsäure, also auch keine Spur von schwefelsaurem Kali zu erkennen. Verdunstet zur Trockne wurden 15,1 essigsauren Kali daraus erhalten.

Die Flüssigkeit B

war ohne Reaktion bei Anwendung der Papiere und des Hydrothions. Doch die bekannten Reagentien wiesen schwefels. Kali nach. Bei der Verdunstung wurden 1,25 dieses geglühten Salzes erhalten. Die Masse wurde durchs Glühen etwas kohligt, vielleicht weil noch eine Spur essigs. Kalis mit aufgenommen worden war.

Diese eben gefundenen 1,25 schwefels. Kali sind bei weitem noch nicht das Aequivalent des in A c gefundenen Bleyzuckers, was doch der Fall seyn mußte, da diese beiden Salze nur durch Austausch ihrer resp. früheren Bestandtheile gebildet worden sind. Auch fand sich, daß

der Rückstand C

bei der Wägung mehr an Gewicht hatte, als er bei einem

reinen Verluſte, durch Bildung von Bleyzucker, hätte haben können. Er wog nämlich nach dem gehörigen Austrocknen 32,3. Ziehen wir von 38,0 des zur Arbeit verwendeten ſchwefelſaurem Bley jene in A c durch 7,55 Schwefelbley repräſentirt werdenden 9,57 ſchwefelſauren Bleys ab, ſo hätte er nur 28,43 wiegen dürfen. Der Ueberſchuß von 3,87 mußte alſo ſchwefelſ. Kali ſeyn. — Zur näheren Beſtätigung wurden daher

a) 10,0 dieſes Salzes in Waſſer ſuspendirt und ſo lange der Einwirkung des hindurchſtrömenden Hydrothions ausgeſetzt, als noch eine Veränderung bemerkbar war. Das gebildete Schwefelbley wurde geſammelt, auf dem Filter mit ſiedendem Waſſer ausgewaſchen und getrocknet. Es betrug 6,8 = 8,62 ſchwefelſ. Bley.

b) Die vom Bleyſulfuret filtrirte Flüſſigkeit wurde im Tiegelchen verdunſtet und zuletzt, nachdem die überſchüſſige Säure durch Ammoniak abgeſtumpft worden, geglüht. Das Tiegelchen hatte 1,3 an Gewicht zugenommen und verhielt ſich der nicht ſonderlich leichtlösliche Inhalt deſſelben, bei allen damit angeſtellten Prüfungen, wie ſchwefelſ. Kali. Demnach iſt die Verbindung des ſchwefelſ. Kalis mit dem gleichnamigen Bleyſalze zuſammengeſetzt nach

(a)	8,62	. . .	86,896	ſchwefelſ. Bley
(b)	1,30	. . .	13,104	— Kali
	9,92		100,000	

und der Rückſtand C 32,3 beſteht aus

ſchwefelſaurem Bley	28,067
ſchwefelſaurem Kali	4,232
	32,299

woraus ſich jener gefundene Ueberſchuß von 3,87 ziemlich genau ermittelt.

Bei der Nachrechnung über die Verwendung der zur Arbeit genommenen Stoffe, ergiebt ſich, daß die zerſetzten

Salze durch die Aequivalente der aus ihren näheren Bestandtheilen neugebildeten Salze nachgewiesen werden:

1) Schwefelsaures Bley 38,0, wurde wieder gefunden durch

(A b)	0,60
(A c)	9,57
(C b)	28,06
	38,23.

2) Essigsaures Kali 24,5

(A d)			15,10
(B)	1,25	Schwefelsaures Kali	
(C b)	4,36		
	5,61 =		6,33
			21,43.

Der Verlust von 3,17 an essigs. Kali ist zwar etwas bedeutend, indessen doch durch die Unmöglichkeit, dies so sehr hygroskopische Salz immer auf einen gleichen Grad der Trockenheit zu bringen und zu erhalten, zu erklären.

Bei den nun folgenden Versuchen habe ich, da der eben angeführte Aufschluß genug zu geben schien, einen kürzern Weg eingeschlagen.

Zweiter Versuch.

a) 38,0 geglühten schwefels. Bleyes wurden mit 24,6 essigs. Kali und 1000 Wasser gekocht, während einer halben Stunde, und dann alles auf ein Filtrum gegeben und mit kaltem, zuletzt mit siedendem Wasser der Rückstand ausgewaschen. Der Inhalt des Filtrums wog nach dem Trocknen und Glühen 35,15.

b) Die von a filtrirte Flüssigkeit wurde mit Hydrothion, zur Abscheidung des Bleys, behandelt. Das gebildete Schwefelbley betrug, scharf getrocknet, nach reich-

lichem Auswaschen, 2,45, welche Menge 3,10 schwefels. Bleyes entspricht.

c) Die vom Bley befreiete Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol aufgeweicht. Durchs Filtriren wurden nach gehörigem Auswaschen mit mehrerem absoluten Alkohol 1,85 schwefels. Kali gewonnen. Der Alkohol scheidet dieses Salz so vollkommen, daß salzsaurer Baryt kaum eine zurückgehaltene Spur nachweiset.

d) Die alkoholische Lösung gab nach dem Verdunsten noch 22,0 an essigs. Kali wieder.

e) Des in a auf dem Filtrum gebliebenen Rückstandes wurden 10,0 mit Hydrothion behandelt und dadurch 7,9 Schwefelbley erhalten, welche das Aequivalent sind von 10,001 schwefelsauren Bleyes.

f) Das vom Schwefelbley filtrirte Fluidum ließ nach dem Verdunsten nichts Wägbares im Tiegel zurück.

Bei diesem Versuche wurde also alles gebildete schwefelsaure Kali in der Flüssigkeit und nicht in Verbindung mit dem gleichnamigen Bleysalze gefunden. Ein wiederholter Versuch gab fast ganz genau dasselbe Resultat.

Dritter Versuch.

445,8 frisch bereiteten noch breyartig-nassen schwefelsauren Bleyes, als worin nach einem andern Versuche 379,0 dieses geglühten Salzes enthalten waren, wurden mit 247,0 essigsauren Kali's und 2000 Wasser gekocht, während das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt wurde. Darnach wurde alles auf ein Filtrum gegeben und der Rückstand auf demselben mit siedendem Wasser ausgewaschen. Ein Verunglücken mit dem Filtrat machte die Untersuchung desselben auf Bley ꝛc. unmöglich. Indessen wurde der Inhalt des Filtrums, welcher 295,85 an Gewicht betrug, untersucht, indem 10,0 davon, wie früher erwähnt, behan-

delt wurden. Sie gaben mir durch 6,82 Schwefelbley 8,64 schwefelsaures Bley und weiter, auf die oft besprochene Weise 1,35 an schwefels. Kali, was fast genau mit den Resultaten des ersten Versuchs übereinstimmt.

Folgerungen.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, daß das schwefelsaure Bley in jedem Zertheilungs-Zustande der Zersetzung durch essigs. Kali fähig sey, obwohl weniger im weniger feinzertheilten als im höchst feinzertheilten Zustande. Es resultiren durch die Zersetzung Aequivalente an Bleyzucker und schwefelsauren Kali, also neutrale Salze. Die Neutralität dieser Salze bestätigt nicht allein die Rechnung, wenn man nämlich die gefundenen Mengen der Salze mit ihren resp. Atomengewichten vergleicht, sondern auch die Zerlegung des nicht zersetzten schwefels. Bley's, welches in allen Fällen die, dem neutralen schwefels. Bley entsprechende, Menge an Schwefelbley gab. Daraus folgt auch ferner, daß der Bleyvitriol nicht eine Portion seiner Säure abtrete, wodurch er auf ein basisches Salz reducirt werden würde, sondern daß derselbe vollständig zersetzt wird, aus seinen näheren Bestandtheilen die der neugebildeten Salze hinzugeben. Indessen hat mir kein Versuch gelingen wollen, auch nur die kleinste Menge des schwefels. Bleyes in einer auch noch so großen Menge von essigs. Kali aufzulösen (was auch nach einem, gleich zu erwähnenden, Versuche doch möglich seyn mußte), immer blieb die Flüssigkeit unklar und setzte bei einiger Ruhe etwas zu Boden.

In dem Versuche, zu welchem ich ungeglühetes schwefels. Bley anwendete, schritt die Zersetzung desselben weiter vor, als da, wo es zuvor geglüht wurde, der erstere gab nämlich 7,55, der zweite 2,45 Schwefelbley in der Auflösung. Der Grund davon liegt darin, daß das noch unzersetzte schwefel-

saure Bley eine bedeutende Menge des entstehenden schwefels. Kalis umhüllt und der Einwirkung des aufgelösten essigs. Bleyes entzieht. Endlich vermehrt sich indessen das schwefels. Kali so, daß es sich auch in der Auflösung befindet und nun tritt erst der Fall ein, welcher bei Anwendung von geglühetem Bleyvitriol, wo alles gebildete schwefels. Kali gleich in Auflösung bleibt, früher eintritt. Bei einer gewissen Menge wirkt endlich das schwefels. Kali auf das gleichzeitig entstehende essigsaure Bley ein, so der früheren Zersetzung des schwefels. Bleys Grenzen setzend. Daß wirklich eine Portion schwefels. Kalis und essigs. Bleys neben einander bestehen können, davon kann man sich leicht durch einen einfachen Versuch überzeugen. Mischt man zu einer Lösung des essigs. Kalis etwas einer Lösung des Bleyzuckers und vertheilt diese Mischung in mehrere Reagenzgläser, 4 bis 5, und vermehrt, in jedem der Gläser, steigend die Menge des essigsauren Kalis, so sieht man beim Zusatz eines schwefels. Salzes die Reaktion sich nach und nach vermindern und endlich ganz aufhören. Indessen weisen auch da noch die freie Schwefelsäure und Hydrothion einen reichlichen Bleygehalt nach.

Obgleich ich die Verbindung der schwefelsauren Salze von Kali und Bleyoxyd nur bis zu einer gewissen Grenze durch siedendes Wasser trennen konnte, wie diese Erfahrung auch durch die Versuche des Herrn Hofr. Trommsdorff (a. a. Orte) bestätigt wird, obgleich ich im Gegentheil mit diesem erfahrnen Chemiker ein scheinbar konstantes Verhältniß der Verbindung der beiden Salze fand (Siehe Versuch 1 und 3), so bewegen mich dennoch die Gesetze der chemischen Proportionslehre, diese Verbindung, in Uebereinstimmung mit Herrn Hofrath Trommsdorff, als ein Doppelsalz nicht anzusprechen. Es ergiebt sich nämlich bei Berechnung der Sauerstoffmengen der einzelnen Oxyde durch-

aus kein einfaches Multiplum derselben, am wenigsten ein solches, dessen Coefficient ein Multiplum oder Submultiplum der Anzahl der Sauerstoffatome der Schwefelsäure ist, wie sich aus folgender Berechnung leicht ergiebt, wenn für 100 der Zusammensetzung berechnet wird:

86,896 schwefels. Bleyoxyd	63,9206 Bleyoxyd	=	. . .	4,5857	Sauerstoff
	22,9754 Schwefelsäure				
13,104 schwefels. Kaliumoxyd	6,0184 Schwefelsäure	= 28,9938	Schwefelsäure	= 17,3556	—
	7,0854 Kaliumoxyd	=	. . .	1,2009	—
100,000.					